### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

### (43) 国際公開日 2003 年4 月3 日 (03.04.2003)

PCT

## (10) 国際公開番号 WO 03/026698 A1

浜市 都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチ

センター(新横浜)内 Kanagawa (JP). 鹿子木 宏之 (KAKOKI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県 横 浜市 都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサー

チセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 大森 隆司 (OHMORI,Takashi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県 横

浜市 都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチ

162-0834 東京都新宿区 北町32-802 高野・志波

センター(新横浜)内 Kanagawa (JP).

(51) 国際特許分類?: A61K 47/14, 7/00, 7/02, 7/027, 7/06, 7/075, 7/08, 7/42, 7/48, A61P 17/00

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/09755

(22) 国際出願日:

2002 年9 月24 日 (24.09.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-293922

2001年9月26日(26.09.2001)

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

国際特許事務所内 Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式 会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒 104-8010 東京都 中央区 銀座7-5-5 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(74) 代理人: 高野 俊彦 , 外(TAKANO, Toshihiko et al.); 〒

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小口 希 (OGUCHI,Nozomi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県 横 浜市 都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサー チセンター(新横浜)内 Kanagawa (JP). 宮原 令二 (MIYAHARA, Reiji) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県 横 添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EXTERNAL PREPARATION FOR THE SKIN

(54) 発明の名称: 皮膚外用剤

(57) Abstract: The invention relates to an external preparation for the skin, characterized by containing an alkylene polyglycol dineopentanoate having a specific structure, and aims at providing an external preparation for the skin which exhibits feelings of nongreasiness in use and contains an oil little irritant to the skin and excellent in safety. Specifically, the external preparation contains diethylene glycol dineopentanoate, triethylene glycol dineopentanoate, tetraethylene glycol dineopentanoate, dipropylene glycol dineopentanoate, tripropylene glycol dineopentanoate, or the like. In particular, the use of dipropylene glycol dineopentanoate or tripropylene glycol dineopentanoate is preferable from the standpoint of feelings in use and gives external preparations for the skin excellent in absorption in the skin, penetration into the skin, and safety.



### (57) 要約:

特定の構造を有するジネオペンタン酸アルキレンポリグリコールを含有することを特徴とする皮膚外用剤である。

さっぱりした使用感を発揮し、皮膚刺激が少なく安全性に優れた油分を配合した皮膚外用剤を提供することを目的とするものである。

具体的にはジネオペンタン酸ジエチレングリコール、ジネオペンタン酸トリエチレングリコール、ジネオペンタン酸テトラエチレングリコール、ジネオペンタン酸ジプロピレングリコール、ジネオペンタン酸トリプロピレングリコールなどが皮膚外用剤に含有される。

特にジネオペンタン酸ジプロピレングリコール、ジネオペンタン酸トリプロピレングリコールが使用感の点から好ましく、特に肌へのなじみ、浸透感に優れ、安全性が高い皮膚外用剤が得られる。

### 明細書

### 皮膚外用剤

### 5 技術分野

本発明はさっぱりした使用感を有し、皮膚刺激の少なく安全性に優れた油分を配合した皮膚外用剤に関する。

### 背景技術

10 さっぱりとした使用感を有する油分としてシリコーン油が数多く皮膚外用 剤に配合されてきた。

しかしながら、シリコーン油は薬剤や紫外線吸収剤に対する溶解性が悪い ため、さっぱりとした使用感を有する炭化水素系油分が望まれていた。

ところが、さっぱりとした使用感を有する油分は分子量が小さいため皮膚 15 への経皮吸収が高くなる。その結果、ヒリツキなどの皮膚刺激が大きくなる 傾向にある。

本発明者等は上述の課題に鑑み鋭意研究した結果、特定のジネオペンタン酸アルキレンポリグリコールを油分として配合すると、さっぱりした使用感を発揮し、皮膚刺激が少なく安全性に優れた皮膚外用剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の目的は、特にさっぱりした使用感を有し、安全性の高い皮膚外用剤を提供することにある。

### 発明の開示

20

25 すなわち、本発明は、下記一般式(1)で示されるジネオペンタン酸アルキレンポリグリコールを含有することを特徴とする皮膚外用剤を提供するもの

である。

(1)

(式中、mは2~4の整数、nは2~3の整数を表わす。)

5 また、本発明は、一般式(1)で示される化合物が一般式(2)で表わされるジネオペンタン酸トリプロピレングリコールである上記の皮膚外用剤を提供するものである。

(2)

10 (式中、mは2~4の整数を表わす。)

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明ついて詳述する。

本発明に使用する一般式(1)の油分は公知の炭化水素系油分である。

15 本発明においては、ネオペンチルクロライドとポリエチレングリコールと の縮合反応により得られるジエステル体を用いることが好ましい。

合成スキームを下記に示す。

上記の合成スキームにより得られる反応溶液は、塩化アンモニウム水溶液 20 で数回洗浄後酢酸エチルにて抽出し、抽出液を濃縮後にカラムクロマトグラ

フィーにて粗精製し、さらに減圧蒸留にて精製する。

- 一般式(1)において、mは2~4の整数を表す。mが1では揮発性があり、また臭いを生じる。mが5以上ではさっぱりした使用感を損ねる傾向にある。
- 5 一般式(1)を満足するジネオペンタン酸アルキレンポリグリコールとして、 具体的にはジネオペンタン酸ジエチレングリコール、ジネオペンタン酸トリ エチレングリコール、ジネオペンタン酸テトラエチレングリコール、ジネオペンタン酸ジプロピレングリコール、ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール、ジネオペンタン酸トリプロピレングリコールなどが挙げられる。
- 10 特にジネオペンタン酸ジプロピレングリコール、ジネオペンタン酸トリプロピレングリコールが使用感の点から好ましく、特に肌へのなじみ、浸透感に優れ、安全性が高い皮膚外用剤が得られる。

ジネオペンタン酸アルキレンポリグリコールの配合量は特に限定されない。 製品の剤形、製品の種類に応じて適宜決定される。

- 15 通常、乳化型の皮膚外用剤の場合には、全組成の0.001~50.0%(質量百分率)、好ましくは0.1~30.0%(質量百分率)が配合される。
  - 0.001%未満では、油分配合による効果が発揮されず、50.0%を越えると使用後にべたつきを感じるようになってくる。
- 一般式(1)の油分は、さっぱりした使用感を有し、化粧料、医薬部外品 20 などの皮膚外用剤の基剤に配合する油分として優れている。
  - シリコーン油に代わる炭化水素系の油分として、安全性も高く、皮膚に対 するなじみも優れている。
  - また、一般式(1)の油分を基剤に含む場合には、薬剤や紫外線吸収剤が 配合しやすい。
- 25 本発明の皮膚外用剤は、上記の油分を既存の皮膚外用剤基剤に配合することにより調製される。

本発明の皮膚外用剤には、上記した油分の他に通常皮膚外用剤に用いられる他の成分、例えば、粉末成分、液体油脂、固体油脂、ロウ、炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル、シリコーン、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤、保湿剤、水溶性高分子、増粘剤、皮膜剤、紫外線吸収剤、金属イオン封鎖剤、低級アルコール、多価アルコール、糖、アミノ酸、有機アミン、高分子エマルジョン、pH調製剤、皮膚栄養剤、ビタミン、酸化防止剤、酸化防止助剤、香料、水等を必要に応じて適宜配合し、目的とする剤形に応じて常法により製造することが出来る。

10 以下に具体的な配合可能成分を列挙するが、上記必須配合成分と、下記成分の任意の一種または二種以上とを配合して本発明の皮膚外用剤を調製できる。

粉末成分としては、例えば、無機粉末(例えば、タルク、カオリン、雲母 、絹雲母(セリサイト)、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、パー 15 ミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、 ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロン チウム、タングステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸 バリウム、焼成硫酸カルシウム(焼セッコウ)、リン酸カルシウム、弗素アパ タイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹸(例えば、 20 ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム) 、窒化ホウ素等); 有機粉末(例えば、ポリアミド樹脂粉末(ナイロン粉末) 、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ポリスチレン粉末、ス チレンとアクリル酸の共重合体樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ 四弗化エチレン粉末、セルロース粉末等);無機白色顔料(例えば、二酸化 25 チタン、酸化亜鉛等):無機赤色系顔料(例えば、酸化鉄(ベンガラ)、チタ ン酸鉄等); 無機褐色系顔料(例えば、γー酸化鉄等); 無機黄色系顔料(例

えば、黄酸化鉄、黄土等);無機黒色系顔料(例えば、黒酸化鉄、低次酸化 チタン等);無機紫色系顔料(例えば、マンガンバイオレット、コバルトバ イオレット等); 無機緑色系顔料(例えば、酸化クロム、水酸化クロム、チ タン酸コバルト等);無機青色系顔料(例えば、群青、紺青等);パール顔料 5 (例えば、酸化チタンコーテッドマイカ、酸化チタンコーテッドオキシ塩化 ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマイカ 、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔等);金属粉末顔料(例えば、アルミニウム - パウダー、カッパーパウダー等);ジルコニウム、バリウム又はアルミニウ ムレーキ等の有機顔料(例えば、赤色201号、赤色202号、赤色204 10 号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色40 5号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号、及び青 色404号などの有機顔料、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色 227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄 色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号及び青色1号等 15 ); 天然色素 (例えば、クロロフィル、β-カロチン等) 等が挙げられる。

液体油脂としては、例えば、アボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシック油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン等が挙げられる。

固体油脂としては、例えば、カカオ脂、ヤシ油、硬化ヤシ油、パーム油、パーム核油、モクロウ核油、硬化油、モクロウ、硬化ヒマシ油等が挙げられる。

25 ロウとしては、例えば、ミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラ

25

ノリン、カポックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ジョジョバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、POEコレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル等が挙げられる。

炭化水素油としては、例えば、流動パラフィン、オゾケライト、スクワラン、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワレン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

10 高級脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、ウンデシレン酸、トール油脂肪酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)等が挙げられる。

高級アルコールとしては、例えば、直鎖アルコール(例えば、ラウリルア ルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール 、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール 等); 分枝鎖アルコール (例えば、モノステアリルグリセリンエーテル(バチルアルコール)、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアル コール、オクチルドデカノール等)等が挙げられる。

エステル油としては、例えば、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキサン酸エチレン

グリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン 酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸 ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチル ヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロール プロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、トリ-2-エチ ルヘキサン酸グリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン 酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エ チルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グ リセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メ 10 チルエステル、オレイン酸オレイル、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミ ン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、 エチルラウレート、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキ シルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシルデシル 15 、セバシン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、クエン酸トリエ チル等が挙げられる。

シリコーン油としては、例えば、鎖状ポリシロキサン (例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等);環状ポリシロキサン (例えば、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等)、3次元網目構造を形成しているシリコーン樹脂、シリコーンゴム、各種変性ポリシロキサン (アミノ変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等)等が挙げられる。

25 アニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸セッケン(例えば、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム等); 高級アルキル硫酸エステル

塩(例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等);アルキ ルエーテル硫酸エステル塩(例えば、POE-ラウリル硫酸トリエタノールアミ ン、POE-ラウリル硫酸ナトリウム等); N-アシルサルコシン酸 (例えば、ラ ウロイルサルコシンナトリウム等);高級脂肪酸アミドスルホン酸塩(例え ば、N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタ ウリンナトリウム、ラウリルメチルタウリンナトリウム等):リン酸エステ ル塩(POE-オレイルエーテルリン酸ナトリウム、POE-ステアリルエーテルリ ン酸等):スルホコハク酸塩(例えば、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸 ナトリウム、モノラウロイルモノエタノールアミドポリオキシエチレンスル 10 ホコハク酸ナトリウム、ラウリルポリプロピレングリコールスルホコハク酸 ナトリウム等): アルキルベンゼンスルホン酸塩(例えば、リニアドデシル ベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエ タノールアミン、リニアドデシルベンゼンスルホン酸等):高級脂肪酸エス テル硫酸エステル塩(例えば、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム 15 等);N-アシルグルタミン酸塩(例えば、N-ラウロイルグルタミン酸モノナ トリウム、N-ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N-ミリストイル-L-グルタミン酸モノナトリウム等): 硫酸化油(例えば、ロート油等): POE-ア ルキルエーテルカルボン酸; POE-アルキルアリルエーテルカルボン酸塩; α-オレフィンスルホン酸塩;高級脂肪酸エステルスルホン酸塩;二級アル 20 コール硫酸エステル塩;高級脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩;ラ ウロイルモノエタノールアミドコハク酸ナトリウム;N-パルミトイルアスパ ラギン酸ジトリエタノールアミン:カゼインナトリウム等が挙げられる。

カチオン界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム 塩 (例えば、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメ 25 チルアンモニウム等); アルキルピリジニウム塩 (例えば、塩化セチルピリ ジニウム等); 塩化ジステアリルジメチルアンモニウムジアルキルジメチル アンモニウム塩;塩化ポリ(N,N'-ジメチル-3,5-メチレンピペリジニウム); アルキル四級アンモニウム塩;アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩; アルキルイソキノリニウム塩;ジアルキルモリホニウム塩;POE-アルキルア ミン;アルキルアミン塩;ポリアミン脂肪酸誘導体;アミルアルコール脂肪 酸誘導体;塩化ベンザルコニウム;塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、例えば、イミダゾリン系両性界面活性剤(例えば、2-ウンデシル-N, N, N-(ヒドロキシエチルカルボキシメチル)-2-イミダゾリンナトリウム、2-ココイル-2-イミダゾリニウムヒドロキサイド-1-カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩等); ベタイン系界面活性剤(例えば、2-ヘプタデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等)等が挙げられる。

親油性非イオン界面活性剤としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル類(例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ペンタ-2-エチルへキシル酸ジグリセロールソルビタン、テトラ-2-エチルへキシル酸ジグリセロールソルビタン、テトラ-2-エチルへキシル酸ジグリセロールソルビタン等); グリセリンポリグリセリン脂肪酸類(例えば、モノ綿実油脂肪酸グリセリン、モノエルカ酸グリセリン、セスキオレイン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン、α, α'-オレイン酸ピログルタミン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリンゴ酸等); プロピレングリコール脂肪酸エステル類(例えば、モノステアリン酸プロピレングリコール等); 硬化ヒマシ油誘導体; グリセリンアルキルエーテル等が挙げられる。

25 親水性非イオン界面活性剤としては、例えば、POE-ソルビタン脂肪酸エステル類(例えば、POE-ソルビタンモノオレエート、POE-ソルビタンモノステ

アレート、POE-ソルビタンモノオレート、POE-ソルビタンテトラオレエート 等): POEソルビット脂肪酸エステル類(例えば、POE-ソルビットモノラウレ ート、POE-ソルビットモノオレエート、POE-ソルビットペンタオレエート、 POE-ソルビットモノステアレート等): POE-グリセリン脂肪酸エステル類( |例えば、POE-グリセリンモノステアレート、POE-グリセリンモノイソステア レート、POE-グリセリントリイソステアレート等のPOE-モノオレエート等) ; POE-脂肪酸エステル類(例えば、POE-ジステアレート、POE-モノジオレエ ート、ジステアリン酸エチレングリコール等): POE-アルキルエーテル類( ´ 例えば、POE-ラウリルエーテル、POE-オレイルエーテル、POE-ステアリルエ ーテル、POE-ベヘニルエーテル、POE-2-オクチルドデシルエーテル、POE-コ 10 レスタノールエーテル等):プルロニック型類(例えば、プルロニック等): POE・POP-アルキルエーテル類 (例えば、POE・POP-セチルエーテル、POE・P OP-2-デシルテトラデシルエーテル、POE・POP-モノブチルエーテル、POE・P OP-水添ラノリン、POE・POP-グリセリンエーテル等): テトラPOE・テトラPO P-エチレンジアミン縮合物類 (例えば、テトロニック等): POE-ヒマシ油硬 15 化ヒマシ油誘導体(例えば、POE-ヒマシ油、POE-硬化ヒマシ油、POE-硬化ヒ マシ油モノイソステアレート、POE-硬化ヒマシ油トリイソステアレート、PO E-硬化ヒマシ油モノピログルタミン酸モノイソステアリン酸ジエステル、PO E-硬化ヒマシ油マレイン酸等): POE-ミツロウ・ラノリン誘導体(例えば、P 20 OE-ソルビットミツロウ等);アルカノールアミド(例えば、ヤシ油脂肪酸ジ エタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、脂肪酸イソプロパノ ールアミド等);POE-プロピレングリコール脂肪酸エステル;POE-アルキル アミン:POE-脂肪酸アミド:ショ糖脂肪酸エステル:アルキルエトキシジメ チルアミンオキシド:トリオレイルリン酸等が挙げられる。

25 保湿剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、キシリトール、ソルビトール、

20

25

マルチトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロニン酸、アテロコラーゲン、コレステリル-12-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、d1-ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲン、ジグリセリン(E0)P0付加物、イザヨイバラ抽出物、セイヨウノコギリソウ抽出物、メリロート抽出物等が挙げられる。

天然の水溶性高分子としては、例えば、植物系高分子(例えば、アラビアガム、トラガカントガム、ガラクタン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインスシード(マルメロ)、アルゲコロイド(カッソウエキス)、デンプン(コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ)、グリチルリチン酸);微生物系高分子(例えば、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、ブルラン等);動物系高分子(例えば、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等)等が挙げられる。

半合成の水溶性高分子としては、例えば、デンプン系高分子 (例えば、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等); セルロース系高分子 (メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末等); アルギン酸系高分子 (例えば、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等) 等が挙げられる。

合成の水溶性高分子としては、例えば、ビニル系高分子(例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー等); ポリオキシエチレン系高分子(例えば、ポリエチレングリコール20,000、40,000、60,000のポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体等); アクリル系高分子(例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等); ポリエチレン

イミン:カチオンポリマー等が挙げられる。

増粘剤としては、例えば、アラビアガム、カラギーナン、カラヤガム、トラガカントガム、キャロブガム、クインスシード (マルメロ)、カゼイン、デキストリン、ゼラチン、ペクチン酸ナトリウム、アラギン酸ナトリウム、 メチルセルロース、エチルセルロース、CMC、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、PVA、PVM、PVP、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ローカストビーンガム、グアーガム、タマリントガム、ジアルキルジメチルアンモニウム硫酸セルロース、キサンタンガム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ベントナイト、ヘクトライト、ケイ酸A1Mg(ビーガム)、ラポナイト、無水ケイ酸等が挙げられる

紫外線吸収剤としては下記化合物が挙げられる。

(1)安息香酸系紫外線吸収剤

例えば、パラアミノ安息香酸(以下、PABAと略す)、PABAモノグリセリンエ 15 ステル、N,N-ジプロポキシPABAエチルエステル、N,N-ジエトキシPABAエチル エステル、N,N-ジメチルPABAエチルエステル、N,N-ジメチルPABAブチルエス テル、N,N-ジメチルPABAエチルエステルなど。

(2)アントラニル酸系紫外線吸収剤

例えば、ホモメンチル-N- アセチルアントラニレートなど。

20 (3)サリチル酸系紫外線吸収剤

例えば、アミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート、p-イソプロパノールフェニルサリシレートなど。

- (4)ケイ皮酸系紫外線吸収剤
- 25 例えば、オクチルシンナメート、エチル-4-イソプロピルシンナメート、 メチル-2.5-ジイソプロピルシンナメート、エチル-2.4-ジイソプロピルシン

ナメート、メチル-2, 4-ジイソプロピルシンナメート、プロピル-p-メトキシシンナメート、イソプロピル-p-メトキシシンナメート、イソアミル-p-メトキシシンナメート(2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート)、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、

- 5 シクロヘキシル-p-メトキシシンナメート、エチル-α-シアノ-β-フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル-α-シアノ-β-フェニルシンナメート、グリセリルモノ-2-エチルヘキサノイル-ジパラメトキシシンナメートなど。
  - (5)トリアジン系紫外線吸収剤

例えば、ビスレゾルシニルトリアジン。

- さらに具体的には、ビス{〔4-(2-エチルヘキシロキシ)-2-ヒドロキシ〕フェニル}-6-(4-メトキシフェニル) 1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス {4-(2-エチルヘキシロキシカルボニル) アニリノ} 1, 3, 5-トリアジンなど。
  - (6) その他の紫外線吸収剤

25

何えば、3-(4'-メチルベンジリデン)-d,1-カンファー、3-ベンジリデン-d,1-カンファー、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2,2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニルベンゾトリアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン、5-(3,3-ジメチル-2-ノルボルニリデン)-3-ペンタン-2-オンなど。ジモルホリノピリダジノンなどのピリダジン誘導体。

金属イオン封鎖剤としては、例えば、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジフォスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジフォスホン酸四ナトリウム塩、エデト酸ニナトリウム、エデト酸三ナトリウム、エデト酸四ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、グルコン酸、

リン酸、クエン酸、アスコルビン酸、コハク酸、エデト酸、エチレンジアミ

ンヒドロキシエチル三酢酸3ナトリウム等が挙げられる。

低級アルコールとしては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等が挙げられる。

多価アルコールとしては、例えば、2価のアルコール(例えば、エチレン・ 5 グリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブチレ ングリコール、1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、2.3-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2-ブテン-1.4-ジオール 、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等): 3 価のアルコール ( 例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン等):4 価アルコール (例え 10 ば、1,2,6-ヘキサントリオール等のペンタエリスリトール等): 5 価アルコ ール (例えば、キシリトール等): 6 価アルコール (例えば、ソルビトール 、マンニトール等):多価アルコール重合体(例えば、ジエチレングリコー ル、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレング リコール、テトラエチレングリコール、ジグリセリン、ポリエチレングリコ ール、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン等):2価のア 15 ルコールアルキルエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエー テル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブ チルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコ ールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-メチルヘキシルエー テル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールベンジ 20 ルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコー ルジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリ コールジブチルエーテル等):2価アルコールアルキルエーテル類(例えば 、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエ 25 チルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリ コールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチ

レングリコールブチルエーテル、ジェチレングリコールメチルエチルエーテ ル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレ ングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテ 5 ル、プロピレングリコールイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコール メチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレング リコールブチルエーテル等);2価アルコールエーテルエステル(例えば、 エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモ ノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセ 10 テート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレング リコールジアジベート、エチレングリコールジサクシネート、ジエチレング リコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチル エーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコ ールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノフェニル エーテルアセテート等);グリセリンモノアルキルエーテル(例えば、キミ ルアルコール、セラキルアルコール、バチルアルコール等):糖アルコール (例えば、ソルビトール、マルチトール、マルトトリオース、マンニトール 、ショ糖、エリトリトール、グルコース、フルクトース、デンプン分解糖、 20 マルトース、キシリトース、デンプン分解糖還元アルコール等);グリソリ ッド; テトラハイドロフルフリルアルコール; POE-テトラハイドロフルフリ ルアルコール:POP-ブチルエーテル:POP·POE-ブチルエーテル:トリポリオ キシプロピレングリセリンエーテル;POP-グリセリンエーテル;POP-グリセ リンエーテルリン酸 ; POP·POE-ペンタンエリスリトールエーテル、ポリグリ 25 セリン等が挙げられる。

単糖としては、例えば、三炭糖(例えば、D-グリセリルアルデヒド、ジヒ

20

ドロキシアセトン等);四炭糖(例えば、D-エリトロース、D-エリトルロース、D-トレオース、エリスリトール等);五炭糖(例えば、L-アラビノース、D-キシロース、L-リキソース、D-アラビノース、D-リボース、D-リブロース、D-キシルロース、L-キシルロース等);六炭糖(例えば、D-グルコース、D-タロース、D-ブシコース、D-ガラクトース、D-フルクトース、L-ガラクトース、L-ボラクトース、L-マンノース、D-タガトース等);七炭糖(例えば、アルドヘプトース、ヘプロース等);八炭糖(例えば、オクツロース等);デオキシ糖(例えば、2-デオキシーD-リボース、6-デオキシーL-ガラクトース、6-デオキシーL-マンノース等);アミノ糖(例えば、D-グルコサミン、D-ガラクトサミン、シアル酸、アミノウロン酸、ムラミン酸等);ウロン酸(例えば、D-グルクロン酸、D-マンヌロン酸、L-グルロン酸、D-ガラクツロン酸、L-イズロン酸等)等が挙げられる。

オリゴ糖としては、例えば、ショ糖、ウンベリフェロース、ラクトース、 プランテオース、イソリクノース類、α,αートレハロース、ラフィノース 15、リクノース類、ウンビリシン、スタキオースベルバスコース類等が挙げら れる。

多糖としては、例えば、セルロース、クインスシード、コンドロイチン硫酸、デンプン、ガラクタン、デルマタン硫酸、グリコーゲン、アラビアガム、ヘパラン硫酸、ヒアルロン酸、トラガントガム、ケラタン硫酸、コンドロイチン、キサンタンガム、ムコイチン硫酸、グアガム、デキストラン、ケラト硫酸、ローカストビンガム、サクシノグルカン、カロニン酸等が挙げられる。

アミノ酸としては、例えば、中性アミノ酸(例えば、スレオニン、システイン等); 塩基性アミノ酸(例えば、ヒドロキシリジン等)等が挙げられる 25 。また、アミノ酸誘導体として、例えば、アシルサルコシンナトリウム(ラウロイルサルコシンナトリウム)、アシルグルタミン酸塩、アシルβ-アラニ

ンナトリウム、グルタチオン、ピロリドンカルボン酸等が挙げられる。

有機アミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1、3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等が挙げられる。

高分子エマルジョンとしては、例えば、アクリル樹脂エマルジョン、ポリアクリル酸エチルエマルジョン、アクリルレジン液、ポリアクリルアルキルエステルエマルジョン、ポリ酢酸ビニル樹脂エマルジョン、天然ゴムラテックス等が挙げられる。

10 pH調製剤としては、例えば、乳酸-乳酸ナトリウム、クエン酸-クエン酸ナトリウム、コハク酸-コハク酸ナトリウム等の緩衝剤等が挙げられる。

ビタミンとしては、例えば、ビタミンA、B1、B2、B6、C、Eおよび その誘導体、パントテン酸およびその誘導体、ビオチン等が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、トコフェロール類、ジブチルヒドロキシト 15 ルエン、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸エステル類等が挙げられる

酸化防止助剤としては、例えば、リン酸、クエン酸、アスコルビン酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、ケファリン、ヘキサメタフォスフェイト、フィチン酸、エチレンジアミン四酢酸等が挙げられる。

その他の配合可能成分としては、例えば、防腐剤(メチルパラベン、エチルパラベン、ブチルパラベン、フェノキシエタノール等);消炎剤(例えば、グリチルリチン酸誘導体、グリチルレチン酸誘導体、サリチル酸誘導体、ヒノキチオール、酸化亜鉛、アラントイン等);美白剤(例えば、ユキノシタ抽出物、アルブチン等);各種抽出物(例えば、オウバク、オウレン、シコン、シャクヤク、センブリ、バーチ、セージ、ビワ、ニンジン、アロエ、ゼニアオイ、アイリス、ブドウ、ヨクイニン、ヘチマ、ユリ、サフラン、セ

10

ンキュウ、ショウキュウ、オトギリソウ、オノニス、ニンニク、トウガラシ、チンピ、トウキ、海藻等)、賦活剤 (例えば、ローヤルゼリー、感光素、コレステロール誘導体等);血行促進剤 (例えば、ニコチン酸ベンジルエステル、ニコチン酸βーブトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カンタリスチンキ、イクタモール、タンニン酸、αーボルネオール、ニコチン酸トコフェロール、イノシトールへキサニコチネート、シクランデレート、シンナリジン、トラゾリン、アセチルコリン、ベラパミル、セファランチン、γーオリザノール等);抗脂漏剤 (例えば、硫黄、チアントール等);抗炎症剤 (例えば、トラネキサム酸、チオタウリン、ヒポタウリン等)等が挙げられる。

本発明の皮膚外用剤の剤型は任意であり、どのような剤型でも構わない。また、本発明の皮膚外用剤の製品形態も任意である。

化粧水、乳液、クリーム、パック等のフェーシャル化粧料;ファンデーション、口紅、アイシャドー等のメーキャップ化粧料;ボディー化粧料;芳香 化粧料;メーク落とし、ボディーシャンプーなどの皮膚洗浄料;軟膏等に用いることが出来る。

紫外線吸収剤や各種薬剤が配合した皮膚外用剤も好ましい。

### 実施例

20 次に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。

配合量は特に断りのない限り質量百分率(%)である。

まず始めに各実施例及び比較例で採用した試験法、評価法を説明する。

25 「パッチテストによる試験法」

試験はフィンチャンバー(径 8mm)を用いて24時間閉塞により実施した。

被験者は年齢22から59歳(平均年齢42歳)の健常な男性および女性志願者46名 (男性33名、女性13名)を対象とし、ジネオペンタン酸アルキレンポリグリコール原体0.03m1を被験者の前腕屈側部に24時間貼付した。適用部位は弾性包帯を用いて固定し、弾性包帯および絆創膏除去3時間後表—1の判定基準にしたがって第一回の判定(24時間後判定)を、さらに24時間後についても同様の基準で判定(48時間後判定)した。

表 1

パッチテストの判定基準

皮膚反応の程度	判定		
反応なし	_	:	陰性
軽い紅斑	土	:	疑陽性
紅斑	+	:	弱陽性
紅斑+浮腫	++	:	中程度陽性
紅斑+浮腫+丘疹、漿液性丘疹、小水疱	+++	:	強陽性
大水疱	++++	-:	最強度陽性

10

### 「評価(1): 肌のさっぱり感」

使用中の肌のさっぱり感を専門パネラー10名により実使用試験を実施した。 評価基準は以下の通りである。

- 15 ◎…専門パネラー8名以上が使用中肌のさっぱり感があると認めた。
  - 〇…専門パネラー6名以上8名未満が使用中肌のさっぱり感があると認めた。
  - △…専門パネラー3名以上6名未満が使用中肌のさっぱり感があると認めた。
  - ×…専門パネラー3名未満が使用中肌のさっぱり感があると認めた。

### 「評価 (2):肌への浸透感」

- 20 使用中の肌への浸透感を専門パネラー10名により実使用試験を実施した。 評価基準は以下の通りである。
  - ◎…専門パネラー8名以上が使用中肌へ浸透感があると認めた。

- 〇…専門パネラー6名以上8名未満が使用中肌への浸透感があると認めた。
- △…専門パネラー3名以上6名未満が使用中肌への浸透感があると認めた。
- ×…専門パネラー3名未満が使用中肌への浸透感があると認めた。

「評価(3):肌へのべたつきのなさ」

- 5 使用中及び使用後の肌へのべたつきのなさを専門パネラー10名により実使 用試験を実施した。評価基準は以下の通りである。
  - ◎…専門パネラー8名以上が使用中及び使用後肌へのべたつきがないと認めた。
- 〇…専門パネラー6名以上8名未満が使用中及び使用後肌へのべたつきがない 10 と認めた。
  - △…専門パネラー3名以上6名未満が使用中及び使用後肌へのべたつきがない と認めた。
  - ×…専門パネラー3名未満が使用中及び使用後肌へのべたつきがないと認めた。

15

25

「実施例1~12、比較例1~6」

表2に記載した実施例1~3及び比較例1~3について、パッチテスト陽性率を測定した。また、表3、表4及び表5に記載した配合組成よりなる実施例4~12及び比較例4~6の皮膚外用剤(乳液)を常法により製造し、

20 上記の評価(1)(2)(3)について評価試験を行なった。その結果を各表に示した。

使用したジネオペンタン酸アルキレンポリグリコールは、下記の合成スキームに従い、ネオペンチルクロライドとポリエチレングリコールとを0℃~室温で6時間反応させて、脱塩酸を行い、縮合反応によりジエステル体を製造した。

用いたポリエチレングリコールは、ジエチレングリコール、トリエチレン

グリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールである。

反応溶液は、塩化アンモニウム水溶液で数回洗浄後酢酸エチルにて抽出し、 抽出液を濃縮後にカラムクロマトグラフィーに粗精製し、さらに減圧蒸留に 5 て精製し、純度99%以上のものを使用した。

22

ジネオペンタン酸アルキレンポリグリコール原体の24時間閉塞パッチテスト成績

表 2

		試料		判定		陽	性		疑陽性	陰性	陽性率
			(名)	時間					] .		(%)
				(hrs)	.++++	+++	++	+	±		
		ジネオペンタ ン酸トリプロピ	46	24	0	0	0	0	0	46	0
実		レングリコール		48	0	0	0	0	0	46	0
実施例		ジネオペンタ ン酸ジプロピ	46	24	0	0	0	0	0	46	0
		レングリコー ル		48	0	0	0	0	0	46	0
		ジネオペンタ ン酸テトラエ	46	24	0	0	0	0	0	46	0
		チレングルコ ール		48	0	0	0	0	0	46	0
	ı	オレイン酸イ ソセチル	46	24	0	0	2	2	3	39	8.7
				48	0	0	0	4	2	40	8.7
比較例	2	流動パラフィ ン	46	24	0	0	0	1	3	42	2.2
例				48	0	0	. 0	0	2 .	44	0
	3	ノナン酸イソノ ニル	46	24	. 0	1	4	5	5	31	22
				48	0	0	5	4	5	32	20

「表 2 」から、ジネオペンタン酸アルキレンポリグリコールは刺激性の低 い事が分かる

2 3

表 3

配合成分	実施例			
	4	5 <sup>.</sup>	6	7
ジネオペンタン酸	0.001	0.1	1.0	5.0
トリプロピレングリコール		-		
ヘキサメタリン酸ナトリウム	0.01	0.01	0.01	0.01
エデト酸三ナトリウム	0.03	0.03	0.03	0.03
1,3ーブチレングリコール	5	5	5	5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1-	0.1
カルボキシビニルポリマー	0.1	0.1	0.1	0.1
フェノキシエタノール	0.15	0.15	0.15	0.15
精製水	残余	残余	残余	残余
評価(1):肌のさっぱり感	0	0	0	0
評価(2):肌への浸透感	0	0	0	0
評価(3):肌へのべたつきのなさ	0	0	0	0

表 4

WO 03/026698

配合成分	実施例				
	8	9	10	11	12
ジネオペンタン酸	5	_	_		-
トリプロピレングリコール					
ジネオペンタン酸	_	5	_	-	
ジプロピレングリコール					
ジネオペンタン酸		<b>—</b>	5		
テトラエチレングリコール					
ジネオペンタン酸	- I		_	5	
トリエチレングリコール					
ジネオペンタン酸	_	_	_	_	5
ジエチレングリコール					
ヘキサメタリン酸ナトリウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
エデト酸三ナトリウム	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
1, 3ブチレングリコール	5	5	5	5	5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
カルボキシビニルポリマー	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
フェノキシエタノール	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
精製水	残余	残余	残余	残余	残余
評価(1):肌のさっぱり感	0	0	0	0	0
評価(2):肌への浸透感	0	0	0	0	0
評価(3):肌へのべたつきのなさ	0	0	0	0	0

表 5

配合成分		比較例	
	4	.5	6
ジネオペンタン酸			
トリプロピレングリコール			
デカメチルシクロペンタン	5		
シロキサン			
オレイン酸イソセチル	_	5	_
流動パラフィン		-	5
ヘキサメタリン酸ナトリウム	0.01	0.01	0.01
エデト酸三ナトリウム	0.03	0.03	0.03
1, 3ーブチレングリコール	5	5	5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1
カルボキシビニルポリマー	0.1	0.1	0.1
フェノキシエタノール	0.15	0.15	0.15
精製水	残余	残余	残余
評価(1):肌のさっぱり感	0	<b>O</b> -	0
評価(2):肌への浸透感	. 🔘	0	Δ
評価(3):肌へのべたつきのなさ	0	0	0

難溶性紫外線吸収剤配合サンスクリーン製剤の安定性試験

表 6

配合成分	実施例13	比較例7
ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	2 5	
デカメチルシクロペンタンシロキサン		2 5
パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	7	7
2, 4—ビス{[4-(2-エチルヘキシルオ	3	3
キシ) 2 ヒドロキシ〕フェニル} 6		
(4ーメトキシフェニル) 1, 3, 5ートリ		
アジン		
1, 3-ブチレングリコール	5	5
アルコール	5	5
ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチエチ	2	_
レングリコール		
ジメチコンコポリオール		2
防腐剤	適量	適量
精製水	残余	残余
結晶の析出 ※	0	×

※ 〇:析出無し ×:析出有り

上記の結果から本発明の油分を配合したサンスクリーン(乳液)は、低温にて長期保存した場合も難溶性紫外線吸収剤の析出が見られず、製剤の安定性が良好であった。

上記の結果から本発明の皮膚外用剤(乳液)はすべての評価項目において優れた効果を有している事が分かる。以下に本発明のその他の実施例を挙げる。

### 実施例14 クリーム

## 10 A. 油相

	ステアリン酸	10.	0 質量%
	ステアリルアルコール	4.	0
	ステアリン酸ブチル	8.	0
	ステアリン酸モノグリセリンエステル	2.	0
15	ビタミンEアセテート	0.	5

	ビタミンAパルミテート	0. 1
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	5. 0
•	マカデミアナッツ油	1. 0
	茶実油	3. 0
5	香料	0.4
	フェノキシエタノール	適量
	B. 水相	
	グリセリン	4. 0
	1, 2ペンタンジオール	3. 0
10	ヒアルロン酸ナトリウム	1. 0
	水酸化カリウム	2. 0
	アスコルビン酸リン酸マグネシウム	0.1
	Lーアルギニン塩酸塩	0.01
	エデト酸三ナトリウム	0.05
15	精製水	残余

## (製法及び評価)

Aの油相部とBの水相部をそれぞれ70℃に加熱し完全溶解する。A相をB相に加えて、乳化機で乳化する。乳化物を熱交換機により冷却してクリームを得た。得られたクリームは、なめらかさに優れ、べたつき感がなく、且つ保湿効果が持続した。

## 実施例15 クリーム

## A. 油相

20

	セタノール	4 .	0	質量%
25	ワセリン	7.	0	
	イソプロピルミリステート	8.	0	

質量%

	2 8	
	スクワラン	10.0
	ステアリン酸モノグリセリンエステル	2. 2
	POE (20) ソルビタンモノステアレート	2. 8
	ジネオペンタン酸トリプロレングリコール	10.0
5	ビタミンEニコチネート	2. 0
	香料	0.3
	δートコフェロール	0.05
	フェノキシエタノール	0.05
	B. 水相	
10	グリセリン	10.0
	ヒアルロン酸ナトリウム	0.02
	ジプロピレングリコール	4. 0
	ピロリドンカルボン酸ナトリウム	1. 0
	エデト酸ニナトリウム	0.01
15	精製水	残余
	(製法及び評価)	·
`	実施例11に準じてクリームを得た。得られたク	フリームは、なめらかさに
	優れ、べたつき感がなく、且つ保湿効果が持続した	<b>5</b> o
	•	
20	実施例16 ファンデーション	
	A 油相	

### A. 油相

	セタノール	3.	5
	脱臭ラノリン	4.	0
	ホホバ油	5.	0
25	ワセリン	2.	0
	スクワラン	6.	0

	2 9	
	ステアリン酸モノグリセリンエステル	2. 5
	POE(60)硬化ヒマシ油	1. 5
	POE (20) セチルエーテル	1. 0
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	2. 0
5	ピリドキシントリパルミテート	0. 1
	パラベン	0. 1
	香料	0.3
	B. 水相	
	プロピレングリコール	1 0. 0
10	調合粉末	1 2. 0
•	エチレンジアミンヒドロキシエチル	
	三酢酸三ナトリウム	1. 0
	精製水	残余
•	(製法及び評価)	
15	実施例13に準じてファンデーションを得た。得り	られたファンデーション
	は、さっぱりさに優れ、浸透感があった。	
	実施例17 サンスクリーン乳液	
•	A. 油相	
20	揮発性環状シリコーン	26.5質量%
	微粒子二酸化チタン	
	(デキストリン脂肪酸エステル処理品:40nm)	10.0
	微粒子酸化亜鉛	
	(デキストリン脂肪酸エステル処理品:60nm)	10.0
25	タルク(デキストリン脂肪酸エステル処理品)	4. 0
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	4. 0

	有機変性モンモリロナイト	0.	5
	オクチルメトキシシンナメート	7.	5
	フェノキシエタノール	0.	1
	香料	適	量
5	B. 水相		
	精製水	26.	5
	ジプロピレングリコール	7.	0
	(製法及び評価)		

油相部と水相部をそれぞれ混合溶解させる。油相部は二酸化チタンの分散 10 を十分に行い、水相部を加え、ホモジナイザーを用い乳化する。得られたサ ンスクリーン乳液は、さっぱりさに優れていた。

### 実施例18 乳液

## A. 油相

15	スクワラン	5.0 質量%
٠	オレイルオレート	3. 0
	ワセリン	2. 0
	ソルビタンセスキオレイン酸エステル	0.8
	ポリオキシエチレンオレイルエーテル (20E0)	1. 2
20	ジネオペンタン酸トリエチレングリコール	2. 0
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	2. 0
	月見草油	0. 5
	香料	0.3
	フェノキシエタノール	0. 2
25	B. 水相	
	1、3ブチレングリコール	4. 5

	エタノール	3.	. 0
	カルボキシビニルポリマー	0.	2
	水酸化カリウム	0.	1
	L-アルギニンL-アスパラギン酸塩	0.	0 1
5	エデト酸 3 N a	ο´.	0 5
	精製水	残	余

## (製法及び評価)

油相部と水相部をそれぞれ混合溶解させる。油相部に水相部を加え、ホモジナイザーを用いて乳化する。得られた乳液は、なめらかさに優れ、べたつ10 き感がなく、且つ保湿効果が持続した。

## 実施例19 化粧水

## A. アルコール相

	エグノール	э.	0 貧重%
15	POEオレイルアルコールエーテル	2.	0
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	1.	0 .
	2-エチルヘキシル-P-ジメチルアミノベンゾエート	0	1 8
	香料	0.	0 5
	B. 水相		
20	1,3ブチレングリコール	9.	5
	ピロリドンカルボン酸ナトリウム	0.	5
	ニコチン酸アミド	0.	3
	グリセリン	5.	0 .
	精製水	残	余
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		•

## 25 (製法及び評価)

Aのアルコール相をBの水相に添加し、可溶化して化粧水を得た。得られ

た化粧水は、なめらかさに優れ、べたつき感がなく、且つ保湿効果が持続した。

### 実施例20 固形パウダリーファンデーション

5	シリコーン処理セリサイト	1 5	質量%
	シリコーン処理マイカ	2 0	
	シリコーン処理合成マイカ	1 0	
_	シリコーン処理タルク	残余	
	酸化亜鉛	2	
10	メチルシロキサン網状重合体球状粉末	4	
	窒化ホウ素	3	,
	ミリスチン酸亜鉛	2	
	雲母チタン粉砕液	3	
	シリコーン処理酸化チタン	1 0	-
15	シリコーン処理酸化鉄	4	
	シリコーン処理酸化亜鉛	5	
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	1	
	ジメチルポリシロキサン	4	
	パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	3	
20	ポリオキシエチレン・アルキル共変性シリコーン	. 1	
	セスキイソステアリン酸ソルビタン	1	
	パラベン	適量	
	δートコフェロール	適量	
	香料	適量	

## 25 (製法及び評価)

処方中の粉末成分と油性成分および雲母チタン粉砕液を、エチルアルコー

ル中で、直径3mm φ のジルコニアビーズを内蔵したサンドグラインダーミルを用いて分散・混合した。エチルアルコールを蒸留した後、パルペライザーで1回粉砕し、容器(樹脂製中皿)に充填し、公知の方法で乾式プレス成型して、固形パウダリーファンデーションを得た。得られた固形パウダリーファンデーションは、さっぱりさに優れていた。

## 実施例21 クレンジングオイル

	流動パラフィン	6 8	質量%
	ジメチルポリシロキサン	2	
10	エタノール	0.	3
	イソステアリン酸	0.	5
	ラウリン酸	0.	1
	2-エチルヘキサン酸セチル	1 0	
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	5.	0
15	ジイソステアリン酸PEG-12	4	
	ジイソステアリン酸PEG-8	. 1	
	ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	0.	1
	イソステアリン酸PEG-10	3	
	テトラキス (2-ヒドロキシイソプロピル) エチレンジア	<b>アミン</b>	
20		0.	1
	ビタミンE	0.	1
	精製水	残	余

### (製法及び評価)

混合溶解することによりクレンジングオイルを得た。クレンジングオイル 25 は、なめらかさに優れ、べたつき感がなく、且つ保湿効果が持続した。

適

3 4

## 実施例22:ヘアシャンプー

ポリオキシエチレンラウリル

	硫酸トリエタノールアミン塩	10.	0
	ラウリン酸ジエタノールアミド	5.	0
5	ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	5.	0
	エチレンゲリコールジステアレート	3.	0
	プロピレングリコール	2 .	0
	安息香酸ナトリウム	0.	5
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	2 .	0
10	色剤	適	量
•	香料	適	量
	精製水	残	余

## (製法及び評価)

香料

上記成分を常法によって混合し、パール感のあるヘアシャンプーを調製し 15 た。得られたヘアシャンプーで洗髪した頭髪は、洗髪後に通常のヘアリンス を使用しなくても、べたつきがなく、なめらかで良好であった。

## 実施例23:ヘアシャンプー

ポリオキシエチレン (EO平均3モル)

20	ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	10.0
	ヤシ脂肪酸アミドプロビルジメチル	
	アミノ酢酸ベタインナトリウム	7. 0
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	5. 0
	カチオン化セルロースエーテル	3. 0
25	色剤	適量

### 精製水

残 余

### (製法及び評価)

上記成分を常法によって混合し、透明なヘアシャンプーを調製した。得られたヘアシャンプーで洗髪した頭髪は、洗髪後に通常のヘアリンスを使用しなくても、べたつきがなく、なめらかで良好であった。

#### 実施例24:ヘアシャンプー

	ドデカン-1, 2-ジオール酢酸エーテルナトリウム 1	0.	0 重量%
	ラウリン酸ジエタノールアミド	5.	0
10	N-ラウロイル-N'-カルボキシメチル-N7-(2-ヒ	ドロ	キシ
	エチル) エチレンジアミンナトリウム	8.	0
	エチレングリコールジステアレート	3.	0.
	プロピレングリコール	2.	0
	安息香酸ナトリウム	0.	5
15	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	2.	0
•	色剤	適	量
	香料	適	量
	精製水	残	余

#### (製法及び評価)

- 20 上記成分を常法によって混合し、パール感のあるヘアシャンプーを調製した。得られたヘアシャンプーで洗髪した頭髪は、使用時及び使用後の髪の感触、特になめらかさに優れ、且つスタイリング剤を塗布していても泡立ちや洗浄効果が良好な頭髪洗浄料であった。
- 25 実施例 2 5: ヘアシャンプー

ドデカン-1, 2-ジオール酢酸エーテルナトリウム 10.0重量%

エチル) エチレンジアミンナトリウム 8.0 ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール 5. 0 カチオン化セルロースエーテル 3. 0 5 色剤 量 適 香料 適 量 精製水 残、余

#### (製法及び評価)

上記成分を常法によって混合し、透明なヘアシャンプーを調製した。得ら 10 れたヘアシャンプーで洗髪した頭髪は、使用時及び使用後の髪の感触、特に なめらかさに優れ、且つスタイリング剤を塗布していても泡立ちや洗浄効果 が良好な頭髪洗浄料であった。

### 実施例26:ヘアリンス

15	塩化セチルトリメチルアンモニウム	0.	6 質量%
	セトステアリルアルコール (C16/C18=6/4)	4.	0
	ジメチルポリシロキサン (5 c s)	3.	0
	グリセロールモノステアリン酸	1.	.0
	流動パラフィン	3.	0
20	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	8.	0
	グリセロールモノステアレート	1.	0
	グリセリン	5.	0
	プロピレングリコール	5.	0
	防腐剤	適	量
25	色素	適	量
	香料	適	量

精製水

残 余

(評価)

(評価)

このヘアリンスは、毛髪に対してべたつき感がなく、しっとり感を付与し、 且つ、なめらか感及びしなやか感を向上させるという優れた使用感触を有す 5 るものであった。

実施例27:ヘアトリートメントクリーム 塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム 3.0質量% セトステアリルアルコール (C16/C18=6/4)6. 5 ベヘニルアルコール 10 2. 0 ジメチルポリシロキサン (20 c s) 3. 0 2-オクチルドデカノール 2. 0 ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体 0.3 (エチレンオキサイド60モル付加物) 15 ポリオキシエチレンステアリルエーテル 1. 0 (エチレンオキシド4モル付加物) 大豆レシチン 0.5 3. 0 流動パラフィン ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール 5. 0 20 グリセリン 10.0 ジプロピレングリコール 5. 0 防腐剤 適 量 色素 適 量 香料 量 滴 25 精製水 残 余

このヘアトリートメントクリームは、毛髪に対してべたつき感がなく、しっとり感を付与し、且つ、なめらか感及びしなやか感を向上させるという優れた使用感触を有するものであった。

### 5 実施例28: ヘアリンス

	ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド	0.	6 質量%
-	セチルアルコール	2.	0
	ステアリルアルコール	1.	0
	ジメチルポリシロキサン (5 c s)	3.	0
10	グリセロールモノステアリン酸	1.	0
	流動パラフィン	3.	0
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	8.	0
	グリセロールモノステアレート	1.	0
	グリセリン	5.	0
15	プロピレングリコール	5.	0
	L-グルタミン酸	0.	6
	防腐剤	適	量
	色素	適	量
	香料	適	量
20	精製水	残	余

### (評価)

このヘアリンスは、毛髪に対してべたつき感がなく、しっとり感を付与し、 且つ、なめらか感及びしなやか感を向上させるという優れた使用感触を有す るものであった。

	ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド	3.	0 質量%
	セチルアルコール	6.	5
	ベヘニルアルコール	2.	0
	ステアリン酸	2.	0
5	ジメチルポリシロキサン(20cs)	3.	0
	2-オクチルドデカノール	2.	0
	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体	0.	3
	(エチレンオキサイド60モル付加物)		
	ポリオキシエチレンステアリルエーテル	1.	0
10	(エチレンオキシド4モル付加物)		,
	流動パラフィン	3.	0
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	5.	0
	グリセリン	10.	0
	ジプロピレングリコール	5.	0
1.5	Lーグルタミン酸	1.	0
•	防腐剤	適	量
	色素	適	量
	香料	適	量
	精製水	残	余
	•		

# 20 (評価)

このヘアトリートメントクリームは、毛髪に対してべたつき感がなく、しっとり感を付与し、且つ、なめらか感及びしなやか感を向上させるという優れた使用感触を有するものであった。

25 実施例30:メーククレンジングジェル

ヒドロキシエチルセルロース

0.1質量%

2
量
1
5
0
量
0
3
量
0
0
量
余

### 15 (製法及び評価)

上記成分を常法により乳化機で乳化してメーククレンジングジェルを得た。 得られたメーククレンジングジェルは洗い流し易く、使用性、安全性、及び 化粧料除去効果に優れた効果が認められた。

# 20 実施例31:メーククレンジングジェル

ヒドロキシエチルセルロース0.05質量%カルボキシビニルポリマー0.45アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体0.1エデト酸三ナトリウム適量ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム0.01

25 ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム モノイソステアリン酸ポリエチレングリコール

0. 01

3. 0

	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	7.	0
	ポリアスパラギン酸ナトリウム液	適	量
	カモミラエキス	適	量
	水酸化カリウム	適	量
5	アルコール	5.	0
	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	0.	1
	防腐剤	適	量
	デカメチルシクロペンタシロキサン	18.	0
•	メチルポリシロキサン	3.	0
10	香料	適	量
	精製水	残	余
	·		

## (製法及び評価)

上記成分を常法により乳化機で乳化してメーククレンジングジェルを得た。 得られたメーククレンジングジェルは洗い流し易く、使用性、安全性、及び 15 化粧料除去効果に優れた効果が認められた。

実施例32:ボディーシャンプー

	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	0.	1 質量%
	グリセリン	10.	0
20	ジプロピレングリコール	5.	0
	ラウリン酸トリエタノールアミン	12.	0
	ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	5.	0 -
	ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	3.	0
	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	5.	0
25	カミモラエキス	適	量
	エデト酸三ナトリウム	適	量

防腐剤適量色剤適量香料適量精製水残余

## 5 (製法及び評価)

上記成分を常法により攪拌溶解した後、熱交換機を用いて冷却してボディーシャンプーを得た。得られたボディーシャンプーは洗い流し易く、使用性、安全性、及び化粧料除去効果に優れた効果が認められた。

## 10 実施例33:口紅

	(1) カルナバロウ	1.	0 質量%
	(2) キャンデリラロウ	2.	0
·	(3) セレシン	10.	0
	(4) スクワラン	残	余
15	(5) トリイソオクタン酸グリセリン	9.	0
	(6) ジイソステアリン酸グリセリン	13.	0
	(7) ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	5.	0
	(8) シリコーン樹脂	8.	0
	(9) ヒドロキシプロピルーβ-シクロデキストリン	1.	0
20	(10) マカデミアナッツ油脂肪酸コレステリル	3.	5
	(11) 合成ケイ酸ナトリウムマグネシウム	0.	5
	(12) 疎水性シリカ	0.	5
	(13)精製水	2 .	0
	(1.4) 窒化ホウ素	10.	0
25	(15) 色剤	適	量
	(16)防腐剤	適	量

(17) 香料

適量

### (製法及び評価)

60℃に加熱した10に11~12を分散させ、これに均一溶解した9と 13を加えて十分に攪拌する。別に加熱溶解させておいた1~8に、これを 加えて十分攪拌し、更に14~17を加えて分散攪拌し、その後容器に充填 して口紅を得た。得られた口紅は、使用感触、安全性に優れていた。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、さっぱりした使用感を発揮し、皮膚刺激が少なく安全性 10 に優れた油分を配合した皮膚外用剤を提供できる。

### 請求の範囲

- 1. 下記一般式(1)で示されるジネオペンタン酸アルキレンポリグリコールを含有することを特徴とする皮膚外用剤。
- 5 (1)

(式中、mは2~4の整数、nは2~3の整数を表わす。)

2. 式(1)で示される化合物がジネオペンタン酸トリプロピレングリコールである請求の範囲第1項記載の皮膚外用剤。

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Facsimile No.

International application No.

		PC	21/01/02/09/55
A. CLAS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER		
	$C1^7$ A61K47/14, 7/00, 7/02, 7/	027, 7/06, 7/075, 7	7/08, 7/42,
	7/48, A61P17/00		
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	•
According t	o International Patent Classification (IPC) or to both n	ational classification and IPC	
	S SEARCHED .		•
	ocumentation searched (classification system followed		·
Int.	$C1^7$ A61K47/14, 7/00, 7/02, 7/9	027, 7/06, 7/075, 7	/08, 7/42,
	7/48, A61P17/00	·	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the	e extent that such documents are i	included in the fields searched
			·
			•
Electronic d	ata base consulted during the international search (nan	on of data base and whom practice	phla gassah tasma ugad)
	STN), REGISTRY (STN)	ie of data base and, where practical	aoie, search terms used)
Q21 ( E	THY REGISTRE (SIN)		
<u> </u>			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passage	s Relevant to claim No.
E,Y	JP 2002-302431 A (Shiseido (	Co., Ltd.),	1,2
	18 October, 2002 (18.10.02),	•	
	(Family: none)		
F V	TD 2002 202460 B (Chiling the C		
E,Y	JP 2002-302469 A (Shiseido ( 18 October, 2002 (18.10.02),	o., Lta.),	1,2
	(Family: none)		•
	(ramily: none)	•	
Y	US 4673569 A (Faberge Incord	orated),	1,2
•	16 June, 1987 (16.06.87),		_,_
	(Family: none)		
		•	
Y	JP 50-3294 B (Maruzen Sekiyu		, 1,2
	03 February, 1975 (03.02.75)		
	(Family: none)		
		•	
			1
× Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
	categories of cited documents:		er the international filing date or
conside	ent defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance		ict with the application but cited to seory underlying the invention
"E" earlier date	document but published on or after the international filing	•	ince; the claimed invention cannot be
u.n.	ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is	step when the document is tal	e considered to involve an inventive ken alone
	establish the publication date of another citation or other	•	ince; the claimed invention cannot be
	reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inve	entive step when the document is other such documents, such
means	•	combination being obvious to	a person skilled in the art
- 5000	ent published prior to the international filing date but later priority date claimed	"&" document member of the sam	e patent family
	ictual completion of the international search	Date of mailing of the internatio	nal search report
10 D	ecember, 2002 (10.12.02)	24 December, 20	
Name and m	ailing address of the ISA/	Authorized officer	
	nese Patent Office	<del></del>	

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09755

	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Category*	KOMATSU, Youji et al., Synthesis and properties of glycol diesters of branched alkanoic acids, Maruzen Sekiyu Giho, 1973, No.18, pages 47 to 56	1,2
		•
		•
·		
·		
·		•

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' A61K47/14, 7/00, 7/02, 7/027, 7/06, 7/075, 7/08, 7/4 2, 7/48, A61P17/00

#### B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K47/14, 7/00, 7/02, 7/027, 7/06, 7/075, 7/08, 7/4 2, 7/48, A61P17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EΥ	JP 2002-302431 A(株式会社資生堂)2002.10.18(ファミリーなし)	1, 2
ΕY	JP 2002-302469 A(株式会社資生堂)2002.10.18(ファミリーなし)	1, 2
Y	US 4673569 A(Faberge Incororated)1987.06.16(ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 50-3294 B(丸善石油株式会社)1975.02.03(ファミリーなし)	1, 2

## 🛛 C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

#### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.12.02

国際調査報告の発送日

24.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員) 鶴見 秀紀 4C 8415

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

<u>C(続き).</u> 引用文献の カテゴリー*	関連すると認められる文献  引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
. Y	KOMATSU, Youji et al, Synthesis and properties of glycol diest ers of branched alkanoic acids, Maruzen Sekiyu Giho, 1973, No. 1 8, pp. 47-56	1, 2
. •		
-		
-		
·		٠.